

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-16390

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月20日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/26			B 4 1 M 5/26	S
G 0 3 C 1/725			G 0 3 C 1/725	
// C 0 8 J 7/00	C E Z		C 0 8 J 7/00	C E Z
	3 0 4			3 0 4
C 0 8 K 3/22			C 0 8 K 3/22	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平8-169228	(71) 出願人	390006323 ポリプラスチックス株式会社 大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号
(22) 出願日	平成8年(1996) 6月28日	(72) 発明者	加田 雅博 静岡県富士市宮島885-11
		(72) 発明者	大鉢 義典 静岡県富士宮市淀平町936
		(74) 代理人	弁理士 古谷 馨 (外3名)

(54) 【発明の名称】 レーザーマーキング方法およびレーザーマーキングされた成形品

(57) 【要約】

【課題】 ポリアセタール樹脂に対し、マーク部の凹凸が殆どなく、非常にコントラストの高いマーキング、中でも黒色系のマーキングをあらゆる色彩の着色成形品に対し、低イニシャルコスト、低ランニングコストであり且つ安全な装置を用いマーキングを施す方法を提供する。

【解決手段】 紫外線に対し光活性な充填剤を配合したポリアセタール樹脂組成物より成形された成形品もしくは該組成物によって被覆された成形品の表面に、非線形光学結晶を用いて波長を紫外光としたレーザー光を照射してマーキングを行う。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 紫外線に対し光活性な充填剤を配合したポリアセタール樹脂組成物より成形された成形品もしくは該組成物によって被覆された成形品の表面に、非線形光学結晶を用いて波長を紫外光としたレーザー光を照射してマーキングを行うことを特徴とするレーザーマーキング方法。

【請求項2】 紫外光の波長領域が260～400nmの範囲にあるレーザー光を用いてマーキングを行うことを特徴とする請求項1記載のレーザーマーキング方法。

【請求項3】 紫外光の波長領域が352～400nmの範囲にあるレーザー光を用いてマーキングを行うことを特徴とする請求項2記載のレーザーマーキング方法。

【請求項4】 レーザー光が波長を1/3とされた第3高調波Nd:YAGレーザーである請求項3記載のレーザーマーキング方法。

【請求項5】 ポリアセタール樹脂組成物が紫外線に対し光活性な充填剤を0.001～35重量%含有するものである請求項1～4の何れか1項記載のレーザーマーキング方法。

【請求項6】 紫外線に対し光活性な充填剤が、金属酸化物若しくは金属水酸化物である請求項1～5の何れか1項記載のレーザーマーキング方法。

【請求項7】 紫外線に対し光活性な充填剤が、粒径が0.05～1 $\mu$ mのルチル型二酸化チタンである請求項6記載のレーザーマーキング方法。

【請求項8】 紫外線に対し光活性な充填剤が、粒径が0.05～1 $\mu$ mの酸化第二鉄である請求項6記載のレーザーマーキング方法。

【請求項9】 請求項1～8の何れか1項記載のレーザーマーキング方法によりマーキングされた成形品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、レーザー光を利用してポリアセタール樹脂成形品または該樹脂により被覆された成形品の表面に鮮明な文字、記号等のマークを付与するレーザーマーキング方法およびこれによって良好なマーキングが行われた成形品に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】樹脂成形品あるいは樹脂で被覆された成形品の表面に所望の文字、記号、図柄等のマーキングを行う方法として、従来より熱硬化性インキを用いた印刷が一般的に行われてきたが、ポリアセタール樹脂は耐溶剤性が良く、表面が不活性なため一般的な方法で印刷を行っても実質的に耐久性のある実用的な印刷はできない。一方、このような熱硬化性インキを用いた印刷の問題点を解決し得るマーキング方法として、レーザー光を照射して熱可塑性樹脂にマーキングを行う方法が幾つか提案されており、(1)照射部分の蝕刻による表面状態の粗化(粗面化、凹み)に

よりマーキングを行う方法(例えば、特開昭58-67496号公報)、(2)変色および脱色可能な充填物を添加することによりマーキングを行う方法(例えば、特開昭63-216790号、特公昭61-11771号、特公昭61-41320号、特開平1-254743号、特開昭61-192737号、特開平1-306285号、特開平4-52190号公報)、(3)レーザー照射による樹脂の焼け焦げを利用した方法(例えば、特開平2-242220号公報)等が知られている。上記の何れの内容も、照射するレーザー光を選択的に吸収することにより、レーザー光を照射した部分を局所的に加熱し、樹脂表面に溶解、気化、発泡、炭化等の熱的な変化を起させることによりマーキングを行うもの、あるいは変色および脱色可能な充填物を添加することによりマーキングを行うものである。しかしながら、(1)の方法をポリアセタール樹脂に用いた場合、鮮明なマーキングは得られない上に、レーザー照射による樹脂の蝕刻によりマーク部が凹凸となり触感が損なわれる。また、黒っぽい発色のマークを得ることは難しい。又、(3)の方法をポリアセタール樹脂に用いても、ポリアセタールは非常に焦げにくい樹脂であり、実質的にはマーキングが不可能であった。これに対し、(2)の方法は、樹脂に配合した充填物がレーザー照射により変色あるいは脱色することを利用してマーキングするものであり、充填物の種類、添加量、基体樹脂の適切な組合せによっては良好な効果が得られるものと推測される。しかしながら、本発明者が検討したところによれば、ポリアセタール樹脂に対するレーザーマーキングにおいては、それらに開示された技術を単にそのまま適用し、汎用のレーザー、例えば基本波Nd:YAGレーザー等を照射するだけでは、コントラストが鮮明で、マーキング部の凹凸が殆どなく、触感の良好なマーキングを行うことは実質的に困難であることが判明した。特に明色系の下地に黒色系のマーキングを形成することは極めて難しい。又、充填物が限定されるため、着色の自由度が制約され、更に充填物によっては、その毒性をも考慮する必要がある。

【0003】一方、ポリアセタール樹脂に対し黒色のマーキングを得る技術としてポリアセタール樹脂成形品に酸化チタン等の無機系の光活性白色顔料を添加することで、永久的な黒っぽい書き込みをエキシマレーザーによる照射にて得ることが出来ることは公知である(特開平5-247319号公報)。この方法では、エキシマレーザー固有の波長のレーザー光がそのまま使用される。しかしながら、エキシマレーザーは装置が非常に高価であり、励起物質として使用されるガスはハロゲンガスであり非常に有毒なものである。又、該励起物質の劣化により長時間安定して運転できないだけでなく、劣化したガスの処理や交換を行うことが要求され処理装置が必要となる。又、サイラトロンや電極、キャパシタなど高価な部品を定期的に交換する必要があり、装置を利用する上で多大なコストが必要となり、産業界では経済的に且つ安全に

使っていく上で多くの問題点を持っており、実質的にマーキング用として実用化することが困難であった。又、使用するエキシマレーザーの波長によっては、ポリアセタール樹脂自身がレーザー光を吸収することによる光化学反応で分解等の変質が起き、物性が低下したり、コントラストの良いマーキングが得にくい場合があり、更なる改善が望まれていた。上述したように、ポリアセタール樹脂に対し、マーク部の凹凸が殆どなく、非常にコントラストの高いマーキング、中でも黒色系のマーキングをあらゆる色彩の着色成形品に対し、低イニシャルコスト、低ランニングコストであり且つ安全な装置を用いマーキングを施す方法は従来なかった。

#### 【0004】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究した結果、ポリアセタール樹脂のレーザーマーキングに対しては、特定の選択されたレーザー光の使用が極めて有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち本発明は、紫外線に対し光活性な充填剤を配合したポリアセタール樹脂組成物より成形された成形品もしくは該組成物によって被覆された成形品の表面に、非線形光学結晶を用いて波長を紫外光としたレーザー光を照射してマーキングを行うことを特徴とするレーザーマーキング方法である。

#### 【0005】

【発明の実施の形態】以下、本発明のレーザーマーキング方法を詳細に説明する。本発明において、幅広い色彩のポリアセタール成形品に、マーク部の凹凸がなく、コントラストの高いマーキング、特に黒っぽいマーキングをレーザーマーキングにて施すには、紫外線に対し光活性な充填剤を該プラスチック成形品に添加し、且つ非線形光学結晶を用いて波長を紫外光としたレーザー光を選択的に使用し、これを照射してマーキングすることが必要である。ここで、非線形光学結晶とは、光と非線形光学結晶の非線形相互作用によって基本周波数 $\nu$ の $n$ 倍の周波数 $n\nu$  ( $n$ は整数)の光を発生するための結晶であり、具体的には $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>などがある。非線形光学結晶を用いたレーザーとしては、第2高調波Nd:YAGレーザー(波長=532nm)、第3高調波Nd:YAGレーザー(波長=355nm)、第4高調波Nd:YAGレーザー(波長=266nm)、第2高調波半導体レーザー(波長=429nm等)などがある。本発明にて用いられるレーザーは、これらの中で得られるレーザーの波長が紫外光のものであれば何れのものでもよい。具体的には、上記の内、第3高調波Nd:YAGレーザー、第4高調波Nd:YAGレーザーが好ましく用いられる。一方、このように波長が紫外光のレーザーであっても、波長が260nm未満の短波長紫外領域のレーザーを照射する場合、その照射条件によっては樹脂の強度低下を引き起こすおそれがある。従って、使用する紫外光は、波長領域が260~400nmの範囲にあることが望ましい。黒っぽいマーキングを得るという目的か

らだけいえば、260~400nmの範囲のどの紫外光を用いてもかまわないが、260~351nmの範囲にある紫外光でも若干の強度低下を引き起こす場合があるため、優れた機械的物性を持つことが特徴のポリアセタールの特性を損なわないために、352nm以上のレーザー光を用いることが特に望ましい。又、理由は定かではないが、352nm未満のレーザー光に比べ、352nm以上400nm以下のレーザー光の方がより黒色度の高いマーキングが得られることは特筆すべきことであり、今までは予想されていなかったことである。又、352nm未満のレーザー光で十分な黒色マーキングを得ようとする場合、光活性な充填剤を多く配合する必要があるが、靱性の低下を引き起こしてしまう場合がある。又、400nmを越える波長のレーザー光であると、黒っぽいマーキングが得られなくなる上、熱的な影響でマーキング部の凹凸がでやすくなる。これらの理由からも、紫外光の波長領域が260~400nm、好ましくは352~400nmの範囲にあるレーザー光を用いてマーキングを行うことが望ましい。具体的には、例えば波長を1/3とされた第3高調波Nd:YAGレーザー(波長=355nm)、あるいは波長を1/4とされた第4高調波Nd:YAGレーザー(波長=266nm)は、本発明で目的とするところのマーキングを得るのに好ましく用いられる。又、レーザー光1パルス当りのエネルギー密度としては、1~10000mJ/cm<sup>2</sup>の範囲にあることが好ましい。1mJ/cm<sup>2</sup>未満であると鮮明なマーキングが得られ難いし、10000mJ/cm<sup>2</sup>を越えるとポリアセタール自身がレーザーエネルギーを吸収し、物性の低下や、マーキング部に凹凸が発生してしまう場合がある。特に好ましくは5~5000mJ/cm<sup>2</sup>、最も好ましくは10~2000mJ/cm<sup>2</sup>の範囲である。

【0006】紫外線に対して光活性な充填剤とは、紫外領域、好ましくは260~400nm、特に好ましくは352~400nmの領域にある紫外線を該充填剤が吸収する事によって、分解、還元、酸化、他物質との反応、結晶構造の変化等何らかの変性が起きる充填剤をいう。中でも金属酸化物及び金属水酸化物が適しており、特に金属酸化物を充填したプラスチック成形品に波長を1/3とした第3高調波Nd:YAGレーザー光や波長を1/4とした第4高調波Nd:YAGレーザー光、好ましくは第3高調波Nd:YAGレーザー光を照射することにより、鮮明な黒色系のマーキングを得ることが出来、しかも該マーキング部には非マーキング部に対する凹凸が実質的にないし、ポリアセタール樹脂自身の当波長に対する吸収が少ないため物性の低下も殆どない。中でも金属酸化物であるところのチタン化合物、特に二酸化チタンは白色系の色を呈しており、カーボンブラックや顔料と併用してプラスチック成形品に充填する事により、かなり自由度のある着色が可能となり、従来着色の自由度が制限される事の多かったレーザーマーキング材料の市場性を大幅に広げる事が可能である。二酸化チタンの結晶型は特にこだわらないが、耐光

性、耐候性の観点からルチル型が望ましい。又、二酸化チタンの粒子径は $0.05\sim 1\mu\text{m}$ の範囲であることが望ましい。 $0.05\mu\text{m}$ 未満であると樹脂内での分散性が悪化し、 $1\mu\text{m}$ を越えると得られる成形品の表面が粗れてしまい、外観部品として利用分野が限られる場合がある。また、酸化第二鉄も二酸化チタンと同じ理由に基づき粒子径は $0.05\sim 1\mu\text{m}$ の範囲であることが望ましい。もちろん、紫外線に対して光活性な充填剤は二種類以上を併用しても構わない。かかる充填剤の配合量は、組成物中の $0.001\sim 35$ 重量%が望ましい。該充填剤の比率が、 $0.001$ 重量%未満では所望のマーキングを得ることが困難である。 $35$ 重量%を越えると機械的物性の低下を避けられない場合がある。しかし例えばチタン酸カリウムのように充填剤自身がプラスチック成形品の強化材となる場合もあり、充填物が組成物中の $35$ 重量%を越える事には特にこだわらない。

【0007】本発明のレーザーマーキングは、ポリアセタール樹脂を対象とするものである。本発明に用いるポリアセタール樹脂は、 $-(\text{CH}_2\text{O})-$ を主たる構成単位とする高分子化合物で、ポリオキシメチレンホモポリマー、オキシメチレン基以外に他の構成単位を含有するコポリマー、ターポリマーの何れにてもよく又、コポリマーの形態はランダム、グラフト、ブロック等のいずれの形態であっても良く、また分子が鎖状のみならず、分岐、架橋構造を有するものであっても良い。又、その重合度等に関しても特に制限はない。

【0008】また、本発明においては、成形されあるいは被覆してレーザーマーキングに供される上記の如き樹脂組成物には、レーザー照射によるマーキングを損なわない範囲で、必要に応じて公知の添加物及び／又は充填剤を更に添加することが出来る。例えば、酸化防止剤、耐候性向上等のための各種安定剤、滑剤、可塑剤、核剤、離型剤、帯電防止剤、界面活性剤等或いはガラス繊維、金属繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、マイカ、タルク、ウォラストナイト、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、セラミック、金属粉等の繊維状、板状、粒状、粉状の無機化合物等である。また、着色するのに顔料又は染料を添加することもできる。

【0009】本発明においては、上述した特定の樹脂組成物からなる成形品あるいは該樹脂組成物を印刷、塗布、多重成形等によって被覆した樹脂、セラミックス、金属等の成形品に対し、その所望位置に前述したような特定の選択されたレーザー光を照射するだけで、容易にコントラストの高く凹凸のほとんどないマーキングが得られる。所望の形状のマーキングを行うためには、例えば、レーザー光を適当な大きさのスポットにして対象物の表面を走査する方法、レーザー光をマスクすることによって所望形状のレーザー光とし、これを対象物の表面に照射する方法等が挙げられる。前述の通り、本発明では、使用するレーザーの種類として、非線形光学結晶を

用いて波長を紫外光としたレーザー光を用いるのが特徴である。従来、紫外光にてプラスチック成形品にマーキングする場合、エキシマレーザーを用いることが多かったが、エキシマレーザーは装置が非常に高価であり、又長時間安定して運転できないことや、装置のランニングコスト上多大なコストが必要な事、有毒ガスを使用するなど、産業界では使っていく上で多くの問題点を持っており、実質的にマーキング用として実用化することが困難であった。またエキシマレーザーでのマーキングよりも更に黒色度のあるマーキング方法や、強度低下の少ないポリアセタールへのマーキング方法が求められていた。本発明ではこのような事情に鑑みてなされたもので、非線形結晶を用い波長を紫外光とした事を特徴とするレーザー光発生装置をマーキングに用いることにより、イニシャルコスト、ランニングコストを縮小し、励起媒質が固体であることにより取扱いが非常に簡単且つ安全にもなり、エキシマレーザーに比較して実質的にマーキング用として実用化することが容易であり、黒色度のあるマーキングを得ることができ、強度低下のおそれもない。

#### 【0010】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例1～4、比較例1～7

ポリアセタールと紫外線に対し光活性な充填剤を、表1に示す割合で配合し、これを射出成形して $50\text{mm}\times 70\text{mm}$ で厚さ $3\text{mm}$ の平板を得た。この平板に波長 $1064\text{nm}$ の基本波Nd:YAGレーザー（可視光）、波長 $532\text{nm}$ の第2高調波Nd:YAGレーザー（可視光）、波長 $355\text{nm}$ の第3高調波Nd:YAGレーザー（紫外光）、波長 $266\text{nm}$ の第4高調波Nd:YAGレーザー（紫外光）、波長 $248\text{nm}$ のエキシマレーザー（紫外光）を用いてマーキングを行った。マーキング条件および評価方法は下記の通りである。結果を表1に示す。

#### 〔マーキング条件〕

マーキング方式	: スキャン式
マーキング文字数	: 40文字（数字、アルファベット）
マーキング文字大きさ	: 高さ $2\text{mm}$ の文字 20文字、高さ $3\text{mm}$ の文字 20文字
マーキング部でのパワー	: $1\sim 10\text{W}$
スキャンスピード	: $100\text{mm/sec}$
バイトサイズ	: $30\mu\text{m}$
Qスイッチ周波数	: $3\text{kHz}$
処理時間	: 約 $3\text{sec}$

〔評価方法〕マーキングのコントラスト、マーキングの色、マーキングの凹凸の有無を評価した。マーキングのコントラストは、マーク部および非マーク部の明るさを256階調で評価し、下記の如く両者の比で示した。

コントラスト＝明部階調÷暗部階調

よって、1が最もコントラストが悪く、数値が大きくなるほどコントラストが高い。マーキングの色は目視観察で判断した。マーキングの凹凸の有無は、目視観察により、以下の如く評価した。

【表1】

1 ←————→ 5  
凹凸大 凹凸小  
【0011】

	組 成 (重量%)			レーザー 種類	コント ラスト	マーキン グの色	マーキン グ部の凹 凸の有無
	POM 量	紫外線に対し光活性な充填剤					
		種 類	量				
実施例 1	98.7	二酸化チタン	1.3	第 3 高調波 Nd:YAG	6.3	黒	5
実施例 2	"	"	"	第 4 高調波 Nd:YAG	3.5	黒～ グレー	4
比較例 1	"	"	"	基本波 Nd:YAG	1.1	グレー	2
比較例 2	"	"	"	第 2 高調波 Nd:YAG	1.2	グレー	1
比較例 3	"	"	"	エキシマ	2.5	グレー	4
比較例 4	100	—	—	第 3 高調波 Nd:YAG	1.1	白	3
実施例 3	80.0	チタン酸カリウム	20.0	第 3 高調波 Nd:YAG	3.9	黒	5
比較例 5	"	"	"	エキシマ	4.0	黒	3
比較例 6	"	"	"	基本波 Nd:YAG	1.5	グレー	3
実施例 4	99.0	酸化鉄	1.0	第 3 高調波 Nd:YAG	2.6	黒	5
比較例 7	"	"	"	エキシマ	1.9	黒	3

【0012】表1に示される結果より、以下のことがわかる。実施例1〜4の場合、コントラストの高い黒色系の発色マーキングが、マーク部の凹凸が殆どなく達成されている。特に第4高調波Nd:YAGレーザーを用いてマーキングした実施例2よりも第3高調波Nd:YAGレーザーを用いてマーキングしてた実施例1のほうがコントラストが高く、又、マーク部の凹凸が全くといってよいほどない。これに対し、他のレーザー光を用いた場合、コントラスト、マーキングの色、マーク部の凹凸を総合的にみると、何れも対応する実施例よりも劣り、特にマーク部の凹凸の点で本発明の目的に適合しないものであった。

【0013】

【発明の効果】従来より、熱可塑性樹脂に対するレーザーマーキング技術は、無人化、自動化、無溶剤化、信頼性等の点で優れた表面装飾方法として知られているが、得られるマーキング文字のコントラストが低く、又、マーキング部の非マーキング部に対する凹凸が生じてしまい、利用分野が限られていた。特にポリアセタール樹脂をマーキングする際にこの傾向が顕著であったが、本発明により、ポリアセタールであっても、コントラストが高く、凹凸が実質的にないマーキング、中でも黒っぽいマーキングを、マーキング後の物性を低下させることなく、低コスト且つ作業性良く安全に施すことが可能となり、本発明の経済効果は非常に高い。

フロントページの続き